

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕДНОГО ПОРОШКА МАРКИ GG В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА С УЧЕТОМ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ВЫХОДА ПО ТОКУ

М.Л. Осипова, И.Б. Мурашова

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

ВЕДЕНИЕ

Медные электролитические порошки находят широкое применение во многих областях промышленности благодаря своей дендритной структуре, которая обеспечивает высокое качество прессовок, что важно при производстве готовых изделий. Свойства медного порошка формируются в процессе электролиза, поэтому особенно важно научиться управлять динамикой кристаллизации получаемого осадка на этой стадии.

Задача промышленного электролиза состоит в точном знании динамики роста дендритных осадков разных марок, умении следить за процессом электролиза и по возможности управлять им, а также на основе модельных построений анализировать структурные изменения осадка в процессе его формирования на стадии электролиза.

В настоящее время мониторинг электролиза медного порошка сводится к анализу состава электролита, его температуры и отслеживания скорости циркуляции в электролизере косвенным методом. Изменение длины дендритов во времени $y(t)$, одной из важнейших характеристик процесса, в мониторинг не входит.

Трудности выполнения этой задачи связаны с непрерывным изменением катодной поверхности при электролизе. Это приводит к необходимости ведения оптических измерений размеров электрода в процессе роста осадка для получения сведений о скорости электрохимического процесса — плотности тока восстановления металла.

Периодическое фотографирование катода с осадком, а также непрерывная видеозапись непосредственно в промышленном электролизере дают

представление о динамике формирования дендритного осадка. Но подобные эксперименты имеют недостаточно высокую воспроизводимость, а в расчетах, используется усредненный выход по току 90-95% для порошков всех марок.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Задачи докладываемого раздела состоят в следующем: а)измерение выхода по току меди по объему выделяющегося при лабораторном электролизе водорода и оценка структурных характеристик дендритного осадка на примере марки GG с учетом реального выхода по току металла; б)установление допустимой продолжительности снижения перенапряжения в ходе электрокристаллизации (по достижению $V_t=100\%$) и, соответственно, периода непрерывного электроосаждения порошка этой марки до съема его с катода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролиз проводили в стеклянной цилиндрической электрохимической ячейке из раствора с содержанием ионов меди Cu^{2+} 22,9 г/л, 140 г/л серной кислоты при температуре 25 °С. В качестве рабочего электрода использовали медный стержень диаметром 3,5 мм и высотой 10 мм. Вспомогательным электродом служила медная фольга, которую размещали по краям электролизера. В фольге были сделаны прорезы для организации съемки развития дендритного осадка на видеокамеру Sony DSR-200SE. Катодное перенапряжение записывали относительно медного электрода сравнения, помещенного в стеклянный электролитический ключ. Электрический сигнал на ячейку подавали с помощью потенциостата IPC-Pro.

Водород собирали в бюретку, закрепленную над катодом так, чтобы электролит, вытесняемый при газовойделении, стекал по внешней стороне воронки. Этим исключалось попадание вытесняемого из бюретки электролита в область кристаллизации дендритов, что могло бы исказить динамику их развития. Фиксировали продолжительность увеличения в бюретке объема выделившегося водорода на каждые 0,1 мл. При расчете выхода по току объем газа приводили к нормальным условиям с учетом температуры электролита и парциального давления паров воды над раствором.

Ток, подаваемый на электрохимическую ячейку, рассчитывали исходя из значения предельного стационарного тока $I_{\text{пр.ст.}}$ и условий, отвечающих производству медных электролитических порошков на ОАО «Уралэлектромедь». Для данного опыта это была нагрузка 396 мА. В ходе электролиза проводили непрерывную регистрацию катодного перенапряжения с помощью цифрового мультиметра APPA 109N. По окончании опыта значения перенапряжения из памяти мультиметра APPA заносили в компьютер. Видеозапись электрода с осадком обрабатывали с помощью компьютерных программ GOM Player 2.0 и экранной линейки JRuler (рис.1).

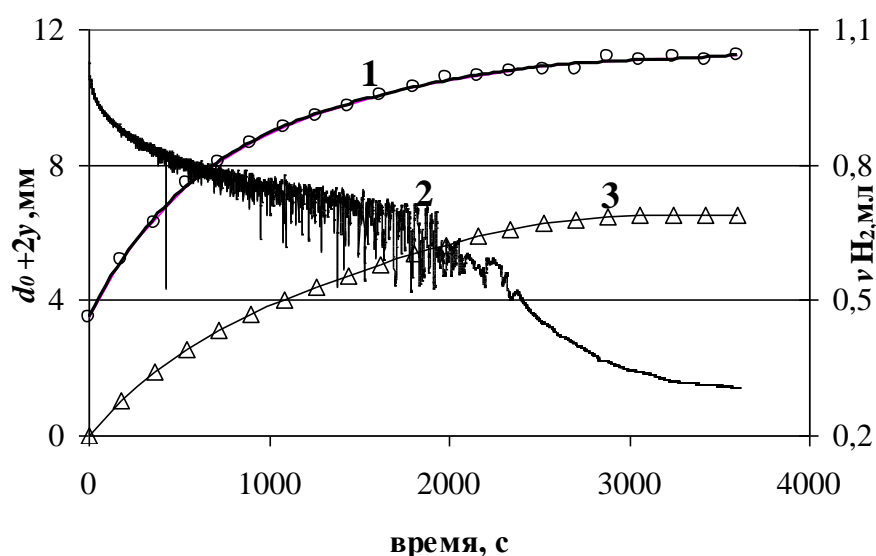


Рис.1 Динамика изменения при электролизе диаметра электрода с осадком (1), катодного перенапряжения (2) и объема выделившегося водорода (3)

Рост осадка и выделение большого количества водорода сопровождается колебанием перенапряжения с возрастающей амплитудой. После 1000-1500 секунд электролиза скорость удлинения дендритов снижается, а амплитуда колебаний перенапряжения растет за счет того, что в слое рыхлого осадка задерживаются крупные пузырьки водорода, освобождение которых при достаточной подъемной силе открывает доступ к свежей поверхности осадка, что снижает перенапряжение. Самая высокая скорость удлинения дендритов наблюдается сразу после включения тока; постепенно она уменьшается, а после

3000-3500 с удлинение практически прекращается. Объем выделяющегося водорода увеличивается во времени со снижающейся скоростью выделения.

Расчет выхода по току по данным эксперимента

При параллельно протекающих процессах доля количества электричества, приходящаяся на каждый из них, определяет соответствующий выход по току. В связи с невозможностью мгновенного измерения объема выделяющегося водорода используем понятие – выход по току водорода к моменту времени t : $В_{тH}(t)$. Рассчитываем его по объему водорода, попавшего в сборник газа к данному моменту t , т. е. по $V_H(t)$.

$$В_{тH}(t) = \frac{V_{H(\rightarrow t)}}{VH \cdot It} 2F, \quad (1)$$

где VH – мольный объем водорода; I – заданный ток. Понятно, что даже при полной остановке выделения водорода его выход по току $В_{тH}(t)$ не обратится в нуль, поскольку в бюретке будет оставаться некоторый накопленный объем газа. Соответствующее соображение относится и к выходу по току дендритного металла (2), который никогда не достигнет 100%:

$$В_{тM}(t) = 1 - В_{тH}(t) \quad (2)$$

Остановка выделения водорода и достижение выхода по току металла, равного 1 или 100%, хорошо фиксируется дифференциальным выходом по току (3) для водорода за период времени Δt ($В_{тH,диф}$) вблизи фиксированного момента t . Для металла ($В_{тM,диф}$) определяем согласно (3) и (4):

$$В_{тH,диф} = \frac{\Delta V_H(t)}{\Delta t} \frac{2F}{VH \cdot I}, \quad (3)$$

$$В_{тM,диф} = 1 - В_{тH,диф}. \quad (4)$$

Понятно, что оба выхода по току металла изменяются во времени. Усредненную характеристику выхода по току для периода электролиза t , ($В_{тM,ср}t$), так и средний выход по току ($В_{тM,ср,диф}$) за период t_{Σ} находим согласно выражениям (5) и (6):

$$B_{T_{M,CP},t} = (1/t_{\Sigma}) \sum_0^{t_{\Sigma}} (B_{T_{M},t} \cdot \Delta t). \quad (5)$$

$$B_{T_{M,CP},диф} = (1/t_{\Sigma}) \sum_0^{t_{\Sigma}} (B_{T_{Mдиф}} \cdot \Delta t) \quad (6)$$

Рассчитанные изложенным способом выходы по току, как следует из данных рис.4, изменяются во времени по-разному.

С момента времени 3000 с объем выделившегося водорода достигает максимума и перестает меняться. Соответственно дифференциальный выход по току становится равным единице, а $B_{T_M}(\rightarrow t)$ поднимается до 0,97.

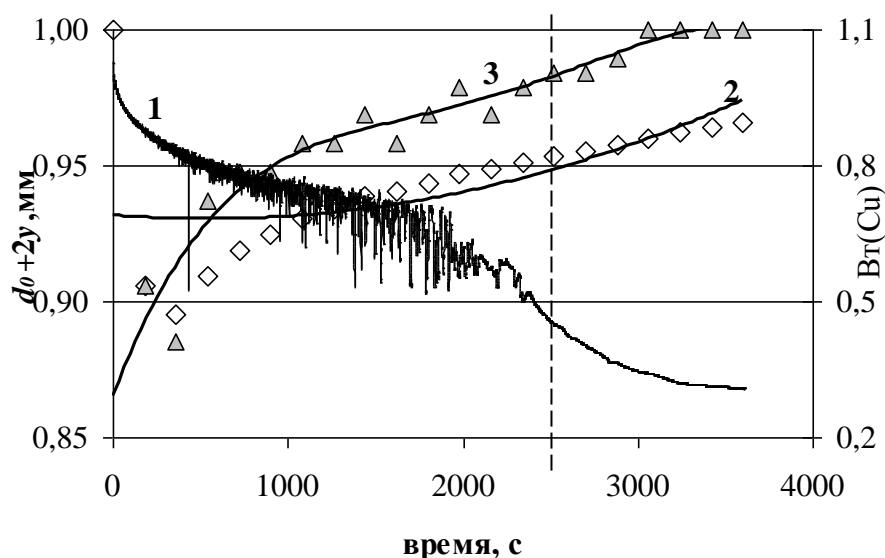


Рис.2 Катодная хронопотенциограмма (1), выход по току дендритного осадка к моменту t (2) и дифференциальный выход по току (3), пустые ромбы – расчет B_{T_k} , тонированные треугольники – $B_{T_{диф}}$; (2) и (3) – линии тренда

Обсуждение результатов

Выход по току $B_{T_M}(t)$ дает объективную оценку эффективности затрат количества электричества за определенный период электролиза, а дифференциальный выход по току фиксирует распределение участия параллельных процессов вблизи каждого момента времени. В частности, на при продолжительности электролиза около 3000с объем выделившегося водорода перестает увеличиваться, а дифференциальный выход по току достигает 100% и больше не меняется. Это означает, что в дальнейшем контроль процесса

кристаллизации металла сменяется с преобладающего диффузионного на активационный. Это изменение приводит к кристаллизации крупных глобулярных сростков (рис.5), смыкающихся в дальнейшем с образованием сплошной корки металла.

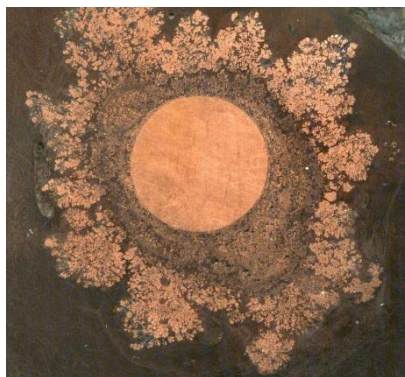


Рис. 3. Шлиф поперечного среза катодного стержня с «закованным» осадком

Выполненный ранее анализ амперограмм при кристаллизации дендритного медного осадка в потенциостатическом режиме показал, что такой переход осуществляется в области перенапряжений 0,55 – 0,58 В. На рис.4 пунктиром показана граница достижения 100%-ного дифференциального выхода по току металла. Это допустимая продолжительности электролиза, при которой сплошные глобулярные сростки не образуются на внешней поверхности фронта роста дендритного осадка.

Если кристаллизация дендритного осадка сопровождается выделением водорода, описать его развитие можно описать соотношением (7):

$$IM = I \cdot Vt = i_B 2\pi r_B^2 N \cdot \pi(d_0 + 2y)H \quad (7)$$

в котором H – высота электрода. Ток при электролизе распределяется на два параллельно протекающих процесса: кристаллизацию металла на вершинах фронта роста и выделение водорода. Ток восстановления металла меняется соответственно выходу по току и распределяется по вершинам фронта роста. Все это дает возможность найти закономерность изменения в ходе электролиза структурной характеристики развития осадка $Nr_B^2(t)$, учитывающую непрерывное изменение выхода по току металла (8):

$$Nr_B^2 = \frac{I \cdot Vt}{i_B 2\pi^2 (d_0 + 2y)H} \quad (8)$$

Изменение этого параметра определяется характером зависимости выхода по току металла от времени $Vt(t)$, динамикой удлинения дендритов $(d_0+2y)(t)$ и скоростью электрохимического процесса на вершинах дендритов $i_B(t)$. Совместное действие этих параметров приводит к расчету $Nr_B^2(t)$. Разделение объединенного параметра на зависимости $N(t)$ и $r_B(t)$ проводим, опираясь на законы смешанной электрохимической кинетики процесса восстановления металла на вершинах дендритов.

К окончанию периода наращивания рыхлого осадка быстро снижается плотность растущих вершин на фронте роста и стремительно увеличивается их радиус. Это значит, что структурные элементы дендритного осадка теряют разветвленность отростков (снижение N) и приобретают массивную форму сферолитов (быстрый рост r_B). Такое явление происходит несколько раньше полной остановки выделения водорода. В связи с такой динамикой изменения структуры осадка период его непрерывного наращивания следовало бы сократить до 3600 с во избежание вероятного срачивания верхнего слоя дендритного осадка, так называемого «заковывания».

Таким образом, анализ динамики формирования дендритного осадка позволяет грамотно определить параметр технологического режима – продолжительность периода между съемами осадка с катода. Перспектива данной работы состоит в переходе от расчета $r_B(t)$ и $N(t)$ к управлению этими структурными характеристиками за счет изменения во времени числа работающих в электролизере штанг.